

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-106806

(P2001-106806A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/26		B 2 9 C 55/26	4 F 2 1 0
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 J 0 0 2
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-282781	(71)出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成11年10月4日(1999.10.4)	(72)発明者	吉村 功 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	100103436 弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密着性耐熱ラップフィルム

(57)【要約】

【課題】 包装時の種々の要求特性(引き出し性、カット性、展張ハンドリング性、密着固定セット性、耐熱性、等他)に叶い使い勝手の良い、且つ、使用時の安全性及び廃棄処理もより環境安全上に都合の良い、ハウスホールドラップ用フィルムを提供するにある。

【解決手段】 結晶融点が120~250℃の乳酸系脂肪族ポリエステルに、特定の液状添加剤を添加し、引張弾性率が $15 \sim 180 \text{ kg/mm}^2$ 、100℃における加熱収縮率X(%)と、同加熱収縮応力Y(g/m^2)との関係が、(式1) $0 \leq X < 45$ 、 $0 \leq Y < 5$ 、(式2) $0 \leq X < 2$ 、 $55 \leq Y \leq 500$ 、 $Y \leq (1500 - 20X) / 3$ 、(式3) $2 \leq X \leq 22.5$ 、 $50 < Y \leq 500$ 、 $Y \leq (1500 - 20X) / 3$ 、のいずれかの範囲内にあり、且つ耐熱性が120℃以上、密着仕事量が $5 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ の特性を有する、密着性耐熱ラップフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶融点が120℃以上250℃以下の乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A) 100重量部に対し、液状添加剤(B)を1~20重量部を含む樹脂組成物(C)からなるフィルムであって、引張弾性率が15~180kg/mm²で、100℃に

$$\text{式(1)} \quad 0 \leq X < 45, \quad 0 \leq Y < 5$$

$$\text{式(2)} \quad 0 \leq X < 2, \quad 5 \leq Y \leq 500, \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$\text{式(3)} \quad 2 \leq X \leq 22.5, \quad 350 < Y \leq 500, \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

【請求項2】 乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、乳酸由来よりなる単位を少なくとも85モル%含む重合体であることを特徴とする請求項1記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項3】 乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、基材の構成単位としてL-乳酸、又はD-乳酸を使用し、他に該乳酸の異性体、該乳酸のDL(ラセミ)体、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、ε-カプロラクトン、α-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサノ酸、4-ヒドロキシブタン酸、から選択される少なくとも一種の単位を1.5モル%以上15モル%以下含む共重合体であることを特徴とする請求項1又は2記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項4】 乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、L-乳酸を主体とした乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を20~80重量%と、D-乳酸を主体とした乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂80~20重量%との混合樹脂であり、該混合樹脂が少なくとも一部の共晶形成能力を有する樹脂であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項5】 乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A)が、乳酸単位を少なくとも85モル%含む重合体を少なくとも50重量%と、グリコール酸単位を少なくとも75モル%含む重合体、3-ヒドロキシ酪酸よりなる単位を少なくとも85モル%含む重合体、α-ヒドロキシイソ酪酸よりなる単位を少なくとも85モル%含む重合体からなる群から選択される少なくとも1種の脂肪族ポリエステル系重合体を50重量%未満含む組成物であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項6】 液状添加剤(B)が、その主体とする成分が50℃の粘度で少なくとも5センチポイズ以上、100℃での粘度で500センチポイズ以下の液状であり、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上であることを特徴とする請求項1記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項7】 液状添加剤(B)が、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール、及びこれらの多価アルコール、及びこれらの縮重合体から選ばれる少なくとも一種のアルコールと、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン

おける加熱収縮率(X、%)と加熱収縮応力(Y、g/mm²)が、下記、式(1)~式(3)の関係式のいずれかの範囲内にあり、耐熱性が120℃以上で、密着性(同仕事量)が5~50g・cm/25cm²であることを特徴とする密着性耐熱ラップフィルム。

酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の脂肪酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/または脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びそのエステル、脂肪族ポリエステルのモノマー、環状2量体、重合度2以上を含むオリゴマー、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物よりなる低重合体、からなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤であることを特徴とする請求項1または6記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項8】 乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、その結晶化度が20%以上80%以下であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項9】 乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A)が、乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を50重量%以上99重量%以下含有し、他に乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂を1重量%を超えて50重量%未満含有すること特徴とする請求項1記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項10】 フィルムが、少なくとも2層の互いに異なる乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂組成物(C)からなる層により構成されていることを特徴とする請求項1記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項11】 フィルムが、少なくとも1層の乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂組成物(C)からなる合計厚み比率10~90%の層と、他種の脂肪族ポリエステル、カプロラクトン系樹脂(R)、ポリオレフィン系樹脂(PO)、及び芳香族系成分を含むポリエステル系樹脂(PEST)、エチレンービニルアルコール系共重合樹脂(EVOH)、ポリアミド系樹脂(PA)、エチレン(又は、他の少なくとも一種のα-オレフィンを含む)ー酸化炭素系共重合樹脂(又は同水添樹脂)、エチレン(又は、他の少なくとも一種のα-オレフィンを含む)ー環状炭化水素共重合樹脂(又は同環水添樹脂)、からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂からなる少なくとも1層の合計厚み比率90~10%である層とから構成されていることを特徴とする請求項1、9、10のいずれかに記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にその用途を限定しないが、包装用、特に家庭用ラップフィルムとして、好適に使用される、密着性耐熱ラップフィルムに関するものである。但し、本発明の特性を、同時に利用する、他の用途が有ればこれに限定しないものとするが、以後は上記ラップフィルムについて説明する。

【0002】

【従来の技術】家庭用ラップフィルムは、主として冷蔵庫や冷凍庫での保存用に、又電子レンジでの加熱用に、主として容器に盛った食品をオーバーラップするのに使用される。このため、家庭用ラップフィルムには、透明性は勿論のこと、包装・冷蔵保存・加熱時に適度の弾性率を有し、加熱中も熔融穿孔、大きな変形、容器への融着、それ自身の変質などの無い安定性、及びラップ同士や容器に対する低温から高温域までの適度な密着性、セツト性等が要求されている。

【0003】現在市販されている家庭用ラップフィルムとしては、現在、最も使い勝手の良いポリ塩化ビニリデン系樹脂を主体に、その他、前述、後述のラップ適性においては大幅に劣るポリエチレン系樹脂、可塑性ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂等を主成分とし、押し出しキャストしてフィルム化したもの等が挙げられる。しかも、あらゆる面でより安全性が高いと思われる脂肪族ポリエステル系樹脂からなり、使い勝手も良く、且つ環境・衛生的にもより優れ、且つ塩化ビニリデン系樹脂からなるラップフィルムを越えるものは未だかつて提供されていない。

【0004】例えば、乳酸系脂肪族ポリエステルからなる他目的の延伸フィルムは、特開平6-23836号公報等に関示されているが、該公報に記載のフィルムの引張弾性率は、 220 kg/mm^2 を超え、あまりにその値が高すぎ、後述の問題点を含み、ラップ同士の密着性も、又他に本発明に後述するラップ適性も無く、全く家庭用ラップフィルムとして適さないものである。又、特開平9-272794号公報には、他目的の、従来一

$$\text{式(1)} \quad 0 \leq X < 45, \quad 0 \leq Y < 5$$

$$\text{式(2)} \quad 0 \leq X < 2, \quad 5 \leq Y \leq 500, \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$\text{式(3)} \quad 2 \leq X \leq 22.5, \quad 350 < Y \leq 500, \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

である。

【0008】本発明において、結晶融点が 120°C 以上 250°C 以下の乳酸系脂肪族ポリエステルを主体とする樹脂(A)は、乳酸系脂肪族ヒドロキシカルボン酸類の直接重合、又は各種環状(二量)体、例えば、L-ラクチド、D-ラクチド、メソ-ラクチド等の開環重合、又はこれらのエステル化物の重縮合、又はこれらに加え他の単量体との共重合、光学異性体の存在するものはそのD体、L体、又そのいわゆるDL(ラセミ)体、DL-ラクチド等との共重合をも含むものである。又、上記の

般包装用ポリエチレン袋用途に向けた単なる柔軟性付与のために、ポリ乳酸系樹脂に、軟化点が低く且つ結晶化点が室温以下の、柔軟な他種の脂肪族ポリエステル樹脂を、多量(25~80重量%)に混合して柔軟性及び両樹脂の分子間の相互作用により結晶を制御し押さえ、透明性を付与する旨の記述があるが、これも本発明の特定のラップ用途と異なる分野のものである。

【0005】又、特開平7-257660号公報には、乳酸系樹脂利用による、他目的の、野菜、花卉、果実等の輸送、貯蔵時に使用する、水蒸気透過度が $50 \sim 300\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ の、従来2軸延伸ポリスチレンフィルム(通称OPSフィルムでの包装)分野の鮮度保持用途の、厚み $10 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムの開示等があるが、これらは本発明の用途とは異なる分野のものであり本発明の特定のラップには、都合良く使え難いものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来にない乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を主成分とし、家庭用ラップフィルムとして保存性、使用性、等に優れ、特に加熱使用時の各種容器(含磁器製、プラスチック製とも)包装、又容器無しのラッピング包装共に、好適な密着性耐熱ラップフィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、結晶融点が 120°C 以上 250°C 以下の乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A)100重量部に対し、液状添加剤(B)を1~20重量部を含む樹脂組成物(C)からなるフィルムであって、引張弾性率が $15 \sim 180\text{ kg/mm}^2$ で、 100°C における加熱収縮率(X、%)と加熱収縮応力(Y、 g/mm^2)が、下記、式(1)~式(3)の関係式のいずれかの範囲内にあり、耐熱性が 120°C 以上で、密着性(同仕事量)が $5 \sim 50\text{ g} \cdot \text{cm} / 25\text{ cm}^2$ であることを特徴とする密着性耐熱ラップフィルム、

ポリL-重合体と、ポリD-重合体との共晶(ステレオコンプレックス)体等も含むものである。これら単量体は、好ましくは、L体、又はD体、を主体とするが特に限定はしない。共重合とはランダム状、ブロック状、両者の自由な混合構造を含むものである。

【0009】これら樹脂を共重合により得る場合は、その単量体比率は、上記ラップとしての性能を維持する為には、対象成分同士によっても多少異なるが、一般に、共重合する少量成分の合計で表して、15モル%未満である。好ましくは、1.0~14モル%、より好ましくは

2～13モル%、更に好ましくは2.5～12モル%の範囲である。これらは、フィルムに柔軟性としなやかさを与える為、又密着性を与える添加剤との適度な、なじみを与えるために都合が良い。上限は、耐熱性不足、寸法安定性の悪化等で制限される。具体的には、共重合又は混合使用するその他の重合体の原料としての脂肪族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、グリコール酸、 α （又は2）-ヒドロキシイソ酪酸、 β （又は3）-ヒドロキシ酪酸、 β （又は3）-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、その他公知のものなどから選ばれる少なくとも一種が挙げられる。但し、これらの環状二量体（これらの光学異性体が存在するものも含めて）、これらのエステル類を原料として使用しても良い。

【0010】次に共重合するラクトン類としては、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、ピロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどがを含むものである。同様に、重合時のアルコール成分、即ち共重合する脂肪族多価アルコール類には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、その他のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジー、トリー、テトラ-プロピレングリコール、カーボネート結合を有するジオール類などが挙げられ、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等も使用することが可能である。なお、これらを多成分に組み合わせてもよい。

【0011】又、重合時の酸成分、即ち（共）重合する脂肪族多価カルボン酸類には、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-ジシクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、ジグリコール酸、及びこれらのエステル誘導体、酸無水物等を使用することが可能である。なお、これらを成分を、複数組み合わせ用いてもよい。更に、これに限定されるものではないが、例えば、好ましい組み合わせ例としては、L-乳酸を主原料にして単独（二量体を含む）重合したもの、又はこれに少量のD-乳酸と共重合したもの、D-乳酸を主原料にして単独（二量体を含む）重合したもの、又はこれに少量のL-乳酸と共重合したもの、又は上記両主原料それぞれに、DL体と共重合したもの、グリコール酸と共重合したもの、3-ヒ

ドロキシ酪酸と共重合したもの、 α -ヒドロキシイソ酪酸と共重合したもの、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、 ϵ -カプロラクトンと共重合したもの（前述のランダム、ブロック、両者の自由な混合構造を含む）等が挙げられる。又、これらのエステル類を原料として重縮合しても良い。更にこれらのL-乳酸を主体とした（単独・共）重合体が80～20重量%、好ましくは70～30重量%、より好ましくは60～40重量%と、上述に対応して同様に、これらのD-乳酸を主体とした（単独・共）重合体が20～80重量%、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%との共存混合体による共晶体（いわゆるステレオコンプレックス体）も融点が更に上昇（約50℃）し、好ましいものである。

【0012】該乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂（A）は、乳酸系単量体に、必要により上述の単量体を組み合わせて得られる乳酸系脂肪族ポリエステルを主体とし、これらは、結晶融点（ここではDSC法に準じて測定）が120℃以上250℃以下のものを主成分としている。又、重合する触媒により、その結晶構造を制御することができ、アイソタクチック、シンジオタクチック、両者の混合する結晶、ブロック的結晶構造とすることができる。その他自由なものが重合できるが、要するに、主として上記の耐熱性を発揮出来る結晶融点成分が含有されていればよい。原料としての結晶融点が120℃未満であると、ラップフィルムの耐熱性、剛性が不足し、また、結晶融点が250℃を超えると、分解温度が近くなり、押出成形性や延伸性、熱処理等の加工性が悪くなるため好ましくない。又、より好ましい範囲は、同じ理由で130～245℃であり、更に好ましい範囲は140～240℃である。

【0013】更にフィルム化する原料としての該脂肪族ポリエステルの結晶化度の範囲は、通常20～80%程度であり、好ましくは30～70%である。又、フィルムの結晶化度の範囲は、通常20～70%程度であり、好ましくは25～60%である。これらの下限はフィルムの耐熱性より制限され、上限は原料の成形加工性不足、柔軟性不足（それ自身でも柔軟性が不足する他に、可塑剤を均一に含み難くなり、有効な密着性を付与せしめ難くなる）、又はフィルムの透明性等より制限される。但し、原料の特性で、加工条件（急冷等）、及び添加剤（結晶制御）等の影響によりフィルムに加工した後、上述より更に結晶化度が低い、これを加熱使用（例えば調理する）時、結晶化速度が早くて即座に結晶し、結果として有効に耐熱性が発現する（フィルムが局部的にでも、メルト、穿孔しない）場合は、使用前フィルム結晶化度の制限値下限は、この限りでない。この場合上記の脂肪族ポリエステル内、生分解性機能を有するが、結晶化度が高い結果として（廃棄処理時、生ゴミと一緒にコンポスト化した場合）生分解し難いタイプの

樹脂の廃棄物処理を容易にさせるのに好ましい場合がある。但し、加工時、又はフィルムの経時保存時に加水分解しない、添加剤又は樹脂側の工夫（例えば、分子構造、共重合、結晶、混合樹脂、残留モノマー、残留触媒等）を加えたものが好ましいのは言うまでもない。

【0014】又、該乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂

(A)は、主体となる上記脂肪族ポリエステルの他に50重量%未満、好ましくは5~40重量%、より好ましくは7~30重量%の範囲内で、通常公知の他の脂肪族ポリエステル、又は他の熱可塑性樹脂を少なくとも一種混合して用いてもかまわない。これらとしては、前述の乳酸系以外の脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、芳香族系単量体を含む通常のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール系共重合樹脂、エチレンースチレン共重合樹脂（又は含同環水添樹脂）、 α -オレフィンー酸化炭素共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、エチレンー脂環族炭化水素共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、スチレンとブタジエンないしイソプレン共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、ポリカプロラクトン類、その他が挙げられる。

【0015】混合使用する樹脂としてより好ましくは、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシブタン酸から選択される少なくとも1種の単量体（又これらのエステル）を原料として少なくとも50モル%以上含む重合体、及び共重合体、又はこれらに乳酸を85モル%未満含む共重合体が好ましい（但し、通常では、光学異性体も結晶構造に影響を与えるので別の単量体として換算することとする）。又先述のステレオコンプレックス体のごときリジッドな、特殊な共晶構造になり、結果として耐熱性等が発揮される場合はこの限りではなくその有効範囲内で混合使用すれば良い。

【0016】本発明で使用される液状添加剤(B)は、ラップフィルムの引張弾性率の調整で取り扱い時のしなやかさ、密着性（同仕事量）付与等を好適な範囲にコントロールするため必要なものであり、又使用後の廃棄処理（コンポスト化した場合）時に生分解性を高める為に有用なものであって、その主体成分の50℃での粘度（以後、B型粘度計、例えば東機産業（株）製のもので、低粘度領域（1000センチポイズ以下）の値は、B-1型のNo. 2ロータを用い、30rpmの回転数で測定し、高粘度領域（1000センチポイズ以上）では、No. 4ロータを用い、同条件での測定値）が少なくとも5センチポイズ以上、100℃での粘度が500センチポイズ以下、好ましくは100℃で300センチポイズ以下であり、かつその主成分の沸点が170℃以上の液状添加剤が好適に使用可能である。液状とは、少なくとも100℃、好ましくは50℃での状態を言う。但し、50℃でペースト状の物も含むものである。又、混合多成分の内1成分が5.0℃で固形状オリゴマーであ

り、他成分に上記加温時に溶解する場合のものも含む。

【0017】その添加量は、該樹脂(A)100重量部に対し、1~20重量部の範囲であり、これらの好ましい範囲は1~15重量部であり、より好ましくは2~10重量部である、それらの理由は、後述の通りである。これら添加剤としては、なかでも、脂肪族アルコール、又は脂環族アルコール、又はこれらの多価アルコール、及びこれらの縮重合物から選ばれる少なくとも一種のアルコール、及び同アルコール成分と脂肪族又は芳香族多価カルボン酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/または脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び又はそのエステル、該樹脂(A)の単量体、環状2量体、重合度2以上を含むオリゴマー、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素系化合物より成る低重合物から成る群から選択される少なくとも1種の可塑剤がより好適に使用可能である。但し、これらのものは、加工中、保存中に基材樹脂の加水分解を促進しないもの、又場合により加水分解を抑制する添加剤又は樹脂側の工夫と併せて使用される。

【0018】例示に限定されるものではないがこれらの例としては、グリセリン、ジグリセリン等のポリグリセリン類、及びこれらをアルコール成分の原料とし、酸成分として脂肪族脂肪酸、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、等との、モノ、ジ、トリエステル等より選ばれる少なくとも一種のエステル、又はソルビタンと上記脂肪酸との自由なエステル、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、およびこれらの縮重合物と上記脂肪酸との自由なエステル（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、その他等のアルキレンオキサイド付加物も含む）、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、等と、炭素数10以下の低級アルコールとの自由なエステル、又は多価カルボン酸として、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、等と脂肪族アルコールとの自由なエステル、又はこれらエステルの変性物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、その他が挙げられる。

【0019】好ましくは、これらから選ばれる少なくとも2種の粘度差（以後50℃での測定とする、好ましくは差が少なくとも3センチポイズ、より好ましくは差が10センチポイズである）のあるものを選定し混合使用すると良い。より好ましくは上記に加え、「高粘度物/低粘度物」の重量混合比を「0.5/10~9/1」の範囲で混合使用するのが良い。更に好ましくは、上記粘度差が少なくとも10のもの、及び「高粘度物/低粘度物」の重量混合比を「1/9~5/5」の範囲で混合使用するのが良い。3種以上混合使用する場合は、該全添加量の内、少なくとも5重量%以上添加するものの内、どれかの2成分が上記を満たしていれば良い。その理由

は、フィルム表面にブリードアウトする速度及び量が平均化され、何時の時点でも有効に相乗的に作用する場合が多いからである。

【0020】なお、本発明のフィルムでの、(1)引張弾性率の範囲は $15 \sim 180 \text{ kg/mm}^2$ の範囲内で、上記下限は、フィルムの(刃切れ性の良い)カット性、フィルムの腰硬さ、フィルムの伸展性(引っ張り、カットした後、包装するまでの張り、防皺等の)、取り扱い性、等から制限され、同上限は、フィルムの破断伸びを適当値に制御する効果にも関係して、包装時のフィット性、(刃切れのよい)カット性を保つ為にも制限される。同じ理由で、好ましい範囲は $18 \sim 160 \text{ kg/mm}^2$ 、より好ましくは $20 \sim 140 \text{ kg/mm}^2$ であり、更に好ましくは $25 \sim 120 \text{ kg/mm}^2$ である。

【0021】本発明での加熱収縮率(2)、及び加熱収縮応力(3)の範囲は、加熱収縮応力が 5 g (以後単位の一部は略す)を超えない時、加熱収縮率が 45% 以下の範囲、又は加熱収縮応力が 5 g 以上 $\sim 500 \text{ g}$ 以下の時、加熱収縮率が 2% 以下の範囲、又は加熱収縮応力が 350 以上 $\sim 500 \text{ g}$ の時、加熱収縮率が $2 \sim 45\%$ を超えない範囲で有る。これ等の理由は、加熱時の高温で、フィルムの収縮応力が高い場合は低い収縮率が好ましく、又高い収縮率の場合は低い収縮応力の場合は、(但し「以下」及び「低い」は、それぞれ 0 を含む)、密着不足になるのを防ぐ為に有効であり、上限は、フィルム外れ、破れ、容器(プラスチックの時)・内容物の変形等に問題を残すことになる。

【0022】本発明のフィルムの密着性(4)の範囲は、 $5 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{cm}$ の範囲内であり、その理由は、その下限以下では包装時及び保存(含冷蔵)、加熱時の容器又はフィルム面同士の密着不足によるフィルム剥がれであり、上限以上では箱及びロールからの引き出し性不良となり、又包装時にフィルム同士が密着し過ぎ、カット後のフィルム展張性(重なった部分が剥がれ難く又重なりが自然に増加してしまう等)、包装性が悪くなる点にある。この好ましい範囲は $7 \sim 40 \text{ g} \cdot \text{cm}$ である。

【0023】本発明のフィルムの耐熱性(5)の範囲は、 120°C 以上、好ましくは 130°C 以上、より好ましくは 140°C 以上である。その下限の理由は、電子レンジ等で、加熱中の包装破れ等によるフィルム収縮で内容物の飛散、乾燥しすぎ、水蒸気不足で局部加熱になる等である、その上限は特に限定しないが、他の特性と連動(例えば、加工性の悪化、引っ張り弾性率の高過ぎ、等)しているため、好ましくは 250°C 程度である。又、上記の範囲の理由は、電子レンジ等での、加熱初期は約 100°C の水蒸気でフィルムが破損しなければ当面良いが、内容物と接触している部分が、(加熱終了期、特に水蒸気が少なくなった場合)内容物に、油成分と塩類の混合物が存在すると、特に高温になる場合がある。また、全体として耐熱性が無いと、フィルム成分が

溶け衛生上好ましくないばかりか、容器無しで包装し加熱した場合フィルムが溶着してしまい、さらに取り出し中に真空状態に密着し内容物がそのまま取り出し不可能になったりする。

【0024】結晶化度(6)の範囲は前述のとおりである。又、実際にフィルムの結晶化度は、その組成物条件、原反の製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御され、原料自身で測定された値より広範囲に変化させることが出来る。その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料(ペレット状)より高くすることも可能であり場合により非晶状にすることも可能である。本発明中で示される諸特性の測定法等については以下の方法に基づくものである。

【0025】(1)ここでいう引張弾性率とは、ASTM-D882に準拠して測定され、該フィルムの押し出し加工時の流れ方向に対して、縦、横方向における 2% 伸張時の応力値をそれぞれ 100% に換算し、更に厚み換算した値($n=5$)の平均値で表し、弾性率(kg/mm^2 単位)で表す。(以下各項目にて、単位の表示は一部略す)

(2)加熱収縮率とは、 100 mm 角のフィルム試料を、接着しないようにタルク等の粉をまぶし、所定の温度に設定したエヤーオープン式恒温槽に水平に入れ自由に収縮する状態で 10 分間処理した後、フィルムの収縮量を求め、元の寸法で割った値の百分比で表し、同様に縦、横方向のそれぞれ測定サンプル数 5 ($n=5$)での平均値($\%$ 単位)で表す。又、 1 軸での高ドラフト比でのキャスト加工又は 1 軸延伸等の場合で非引っ張り方向が膨張する場合は、収縮率がマイナスとして直交方向と平均し表現する。

【0026】(3)加熱収縮応力値とは、フィルムを幅 10 mm の短冊状にサンプリングし、それをストレインゲージ付きのチャックにチャック間隔 50 mm に所定の長さより 5% 緩め(長めに)でセットし、それを所定の温度に加熱したシリコーンオイル中に浸漬し、発生した応力を検出することにより得た。浸漬後 20 秒以内における最大値で、同様に縦、横の同値の平均値で、それぞれ測定サンプル数 5 ($n=5$)での平均値で表す。

(4)密着性(同仕事量)の測定法は、 23°C 、関係湿度 65% の恒温室で、円面積が 25 cm^2 の、二つの円柱の各一端側に、しわの入らないように該フィルムを緊張させて固定し、その該フィルム面の相互が重なり合うように 2 本の円柱をあわせ、荷重 500 g で 1 分間圧着した後、引張試験機で該フィルム面を互いに垂直な方向に 100 mm/分 のスピードで、引き剥がしたときの仕事量($\text{g} \cdot \text{cm}/25 \text{ cm}^2$ 、以後単位の一部は略す)で、サンプル数 5 ($n=5$)での平均で表す。

【0027】(5)耐熱性の測定法は、 100 mm 角のフレームに緊張状態で張ったフィルムの中央部に温度調節可能な半径 40 mm の熱版に軽く 1 分間接触させ、フ

フィルム面上に少なくとも合計面積で 10mm^2 の穿孔が発生する温度を 5°C ピッチで測定して行き、その一步手前の温度で表す(サンプル繰返し数、 $n=5$)。

(6) 結晶化度の測定法は、原料樹脂では結晶化に最適温度で充分アニール処理し平衡状態としたものを広角X線回折法により求めた結晶化度を固定した標準試料の融解エネルギーとの相関を求めて置き、簡易的には、DSC法(JIS-K-7122に準拠)にて検量線を求めておき、同法で目的サンプルを測定する。但し、製品のフィルムを測定する場合は、フィルムをそのまま、そこに含まれる目的の該樹脂(A)成分(層)についてののみ測定後換算(他樹脂混合、多層状とも)し、測定するものとする。測定が困難な場合は同条件での単層及び混合前の実験で推定する。

【0028】該樹脂組成物(C)は、該脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A)100重量部当たり該液状添加剤(B)を1~20重量部含んでいる。この好ましい範囲は2~18重量部であり、より好ましくは3~15重量部である。該(B)が上記下限より少ないと、ラップフィルムの引張弾性率の調整、使いがて性(滑り性、ロール巻きよりの引き出し性、静電気発生制御、密着面積自己増大性、刃切れ性等)、密着仕事量(密着力)等を好適な範囲にコントロールできないので好ましくなく、又延伸安定性も良くない場合が多い。又、該(B)が上記上限よりも多いと、該樹脂(A)が場合により可塑化されすぎて耐熱性が不足するばかりか、フィルムの引っ張り弾性率(フィルム腰)の低下で、カット性、展張性、セット性等の取り扱い性が悪くなり、更に包装性を阻害する重複部が増加したり、これらに伴う皺部が剥離し難くなり伸ばし難く、張った状態で包装し難くなる。又、加熱によりフィルムが収縮し過ぎる様になり、容器からフィルムがはずれ抜けやすくなり、結果として内容物の加熱むらが生じ、又内容物が飛び散り庫内が汚れてしまう結果となる場合がある。又、過剰の該(B)が時間の経過とともにラップフィルムの表面、ロール端部に過剰にブリードアウトし、箱が汚れたり、ラップフィルムがべたついたり、密着性(仕事量)が好ましい範囲から外れたり、食品に移行したりするので好ましくない。

【0029】該樹脂組成物(C)は、押出機で混練り熔融し、押出し成形され、急冷後そのまま熱処理されるか及び/又は好ましくは1軸、より好ましくは2軸に延伸しフィルム化され適度に熱処理され、寸法安定性、最終的に結晶化度を制御して耐熱性を付与せしめ、本発明の密着性耐熱ラップフィルムとなる。該フィルム化の方法には、例えば、Tダイから単層状、必要により多層状に押出し、キャストロールで急冷後適時熱処理するか及び/又はロール延伸機やテンターで延伸する方法や、環状ダイから単層状、又は必要に応じて多層状に押出し、インフレーションされ熱処理されるか、更に高倍率に直

接インフレーションし延伸するか、又は好ましくは水冷リング等により所定の温度に急冷後、次の行程で、所定の温度に加熱し、エアーを吹き込んでチューブラー延伸し、次にヒートセットする方法等が挙げられるが、製造プロセスが安価で生産性も良く、得られるフィルムの幅方向の厚み・偏肉分散等を制御しやすい、製品化収率が良い等の理由で後者の方法が好ましい場合が多い。

【0030】つまり場合により共重合比を高くする、添加剤を多めに添加する、他樹脂を適当に配合する等の工夫した組成物を単層、又は、これに逆の耐熱性の高い組成を内層に加えて多層状にする等の工夫を加えて、直接インフレーション、又はドラフト比を大きくし急冷キャスト後、ヒートセットし薄肉のフィルムとしても本発明の特性を有すれば良い。本発明の密着性耐熱ラップフィルムの厚みは、家庭用ラップフィルムとしての扱いやすさや、原料コストの面から $5\sim 15\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $6\sim 13\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $7\sim 11\mu\text{m}$ で有る。

【0031】また、本発明の密着性耐熱ラップフィルムは、必要に応じて、少なくとも2層の、互いに異なる該樹脂組成物(C)からなる同種層により構成される多層構造をとってもよい。その場合、少なくとも1層の表層(Sと記述する)が共重合体であり結晶化度又は結晶融点がすくなくとも1層から成る内層(Aと記述する)より低い、又は混合物の場合も含めて、結果としてピカット軟化点が低い方が好ましい。これらの層構成を例示すれば、S/A、S/A/S、S/A/S/A、S/A/S/A/S等である。又実用的には、これらフィルムの回収樹脂を自由な層に混合しても良い。又新たに回収層(Rと記述する)を表層を含む自由な位置に設置しても良い。好ましい層構成の例を例示すれば、S/R/A、S/A/R、S/R/S/A、S/A/S/R、S/R/A/R/S、S/A/R/A/S等である。好ましい各層の厚み比率は、表層(S)が $5\sim 95\%$ 、内層(A)が $95\sim 5\%$ 、より好ましくは、表層(S)が $80\sim 20\%$ 、内層(A)が $20\sim 80\%$ で有る。回収層を付加する場合は、同様に全体に対し回収層の比率は $10\sim 60\%$ 程度、好ましくは $20\sim 50\%$ 程度である。又この場合耐熱を保持するため好ましい内層は最低 10% 、同様に表層の機能を保持する為の最低比率は片面で少なくとも 7% 程度である。

【0032】この理由は、使用するホモ樹脂自身に、耐熱性の上限(詰まり、結晶融点、結晶化度)に余裕が無い場合、密着性、柔軟性、光沢、透明性等を保持するために必須な変性(共重合+可塑化)は更に、融点の低下を招き、フィルム全体としての耐熱性、適度な剛性(カット性、ロール引き出し性、ラッピングのハンドリング性、密着のフィット性、保存寸法安定性等に関係)に重要な問題を引き起こすからである。これらの場合には表層を主に変性させ、内層を好ましくは結晶融点又は結晶

化度のより高い状態、少なくとも耐熱性差で表し5℃、好ましくは同10℃差、より好ましくは同15℃差で使用するれば、上記の問題点の解決に優れた相乗効果を発揮出来る。その場合は、内層の変成(共重合、添加剤量)は上記耐熱性を満たせば自由である。その場合に初めて、原料資源節約が可能な、薄肉化さえも達成可能であることが判明している。薄肉化が達成出来れば本発明として挙げたフィルム特性でも、市場品に比し優れたラップ適性を満たすことが可能となる。

【0033】また、本発明の密着性ラップフィルムは、必要に応じて他種樹脂層を加えても良く、その場合少なくとも1層の該樹脂組成物(C)からなる層が合計厚み比率10～95%、好ましくは同様に50～90%と、更に、且つその他層として、上記残り厚み(100%より引いた分)比率の少なくとも1層の他種樹脂層、即ち他の脂肪族ポリエステル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂をはじめとするポリオレフィン系樹脂(PO)、及び、ポリエチレンテレフタレート系(含変性)樹脂、ポリブチレンテレフタレート系(含変性)樹脂をはじめとする芳香族系成分を含むポリエステル系樹脂(PEST)、エチレン-ビニルアルコール系共重合体樹脂(EVOH)、 α オレフィン-一酸化炭素共重合樹脂(含同水添樹脂)、 α オレフィン(エチレン、他)-スチレン共重合樹脂(含同環水添樹脂)、エチレン-環状炭化水素系化合物共重合樹脂(含同水添樹脂)、ポリアミド系樹脂、カプロラクトン系樹脂等から選択される少なくとも一種樹脂からなる少なくとも一層とから構成される多層構造をとってもよく、更に任意の層を電子線等の高エネルギー線等の公知な方法で照射処理し、架橋せしめて耐熱性を更に向上させても良い。本発明における好ましい種々の包装適性は上記の特性及びその範囲で主に表されるが、その他に後述のごとく官能的包装特性も実用上重要であり、前述に加え実施例で好ましい範囲として詳細にそれぞれを記述する。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例にて更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。ここに使用する乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂

(A)は以下のものである。A-1は、ポリ-L-乳酸系樹脂であり、同D型を2重量%共重合した樹脂(結晶融点174℃、結晶化度55%)。A-2は、L-乳酸にグリコール酸を3モル%共重合した樹脂(結晶融点167℃、結晶化度が53%)。A-3は、D-乳酸に同L-乳酸を2モル%共重合した樹脂(結晶融点170℃で、結晶化度53%)。

【0035】A-4は、L-乳酸に α -ヒドロキシシロキ酸を4モル%共重合した樹脂(結晶融点163℃、結晶化度50%)である。A-5は、L-乳酸に ϵ -カプロラク톤を5モル%共重合した樹脂(結晶融点148

℃、結晶化度43%)。A-6は、ポリ-L-乳酸重合体(結晶融点178℃、結晶化度62%)70重量%と、3-ヒドロキシ酪酸重合体(結晶融点160℃、結晶化度50%)30重量%との混合組成物。A-7は、L-乳酸単位にDL(ラセミ)体-乳酸単位を10モル%共重合した樹脂(結晶融点157℃、結晶化度43%)。A-8は、ポリ-L-乳酸重合体(結晶融点178℃、結晶化度62%)。A-9は、A-1/A-3の混合比1/1を予め充分、分子的に混合し共晶を生成せしめるように混和した樹脂(結晶融点220℃、結晶化度52%)。

【0036】又、ここに使用する液状添加剤(B)は、前述の好ましい範囲(粘度)内のものであり、以下のものである。但し、()内の数値は粘度であり、センチポイズの単位を略しその測定温度50℃/100℃の粘度であり、その順に記す。B-1はテトラグリセリンモノラウレート(1700/150)。B-2はジグリセリンモノラウレート(200/25)。B-3はポリオキシエチレンアルキルエーテル(18/2)。B-4はエポキシ化大豆油(110/16)。B-5はミネラルオイル(13/3)。B-6はポリオキシエチレンソルビタンラウレート(210/34)。B-7はヘキサグリセリン(1000/70)。B-8はアセチルトリブチルシトレート(11/2)。

【0037】又、ここに使用する樹脂組成物(C)は、以下のものである。C-1は、ポリ-L-乳酸(A-8、結晶融点178℃、結晶化度65%)が80重量%に、 ϵ -カプロラクトン(R-1)(結晶融点62℃、結晶化度45%)を20重量%加えたもの100重量部に、B-2を6重量部、B-5を2重量部、B-1を1重量部、混合した組成物。C-2は、A-7が75重量%に、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂(エチレンを39モル%共重合)を25重量%加えたもの100重量部に、B-1を6重量部、B-5を2重量部、混合した組成物。C-3は、A-7が85重量%に、エチレン(一部プロピレン)-一酸化炭素共重合樹脂の水添共重合体15重量%を加えたもの100重量部に、B-3を4重量部、B-4を2重量部、混合した組成物。C-4は、A-6が80重量%に、PEST-1としてのポリブチレンテレフタレート系共重合樹脂(アルコール成分として、1,4ブタンジオール80モル%、トリエチレングリコール19モル%、ポリテトラメチレングリコール1モル%を共重合:結晶融点220℃、結晶化度40%)20重量%を加えたもの100重量部に、B-6を5重量部、B-7を2重量部、混合した組成物。

【0038】更に本発明での好ましい場合の実用特性としての参考チェックポイントは、数値化が困難な包装性を含む官能的な性能として、以下の項目を出来るだけ満たすことである。

① 小巻ロールのエージング保存性(30cm幅で50

m巻きの箱に入れた製品を30℃、関係湿度65%下で、30日保存時)で、ロール端部からの添加剤しみだし、フィルムの適度な剥離性、フィルム表面のべつき等に問題無きこと。

② ロールの箱からの引き出し性、フィルム端部が伸び、静電気がひどく発生しなくて、手・箱等にステックしなく、且つフィルムが展張し易く手で掴みやすいこと、引き出し抵抗性が適度で有ること。

③ カット性、フィルムが展張したままで皺がよることなく、適度な抵抗で、心地良く(軽い音もたて)、伸びて永久変形することなく、正確にカット出来ること。

【0039】④ フィルム展張性、切断後のフィルムが皺よったり、重なったりすることなく、被包装物にうまくラッピング出来ること。

⑤ 密着性、容器(磁器、合成樹脂製とも)の種類にこだわること無く、又は容器無しでも、フィルム-容器間、フィルム-被包装物間、フィルム間同士でも重なった部分が膨れあがることなく密着すること、又それが低温保存中、加熱中でも外れてこないこと。

⑥ 耐熱性、加熱中に、裂けたり、溶融して穴があいたり、フィルムが内圧に負けて伸び異常に膨れあがらないこと。

⑦ 保存中及び加熱中に、味・衛生性、食品に臭いや添加剤が移ったり、フィルムの破片が混入したりしないこと。

⑧ 加熱後、フィルムを簡単に除去出来やすいこと、フィルム同士が溶着して剥離出来なく成ったり、場合により内容物に、又は容器(特に合成樹脂製)に溶着し汚さないこと。

⑨ 使用後の廃棄処理に問題が少ないこと。

【0040】

【実施例1、2、及び比較例1、2】表(1)に記載のごとく、乳酸系脂肪族ポリエステル(A)として、上述

のポリ-乳酸系樹脂(A-1)を、スクリーンが50mm径の押出機で、且つそのスクリーンの長さ方向途中の混練り部を有する所に相当するシリンダー部に注入口を有する押出機で、加熱混練り溶融し、液状添加剤(B)として前述のB-1/B-8の混合比3/7のものを樹脂100重量部に対し、表(1)記載の所定量を注入し、充分混練りし、その径が100mmφでそのスリットが0.8mmの環状ダイより押し出し、チューブの内面に流動パラフィンを封入し、同外面を冷媒により急冷固化し、折り幅140mmの均一なチューブ状原反を作成した。

【0041】次いで、得られた原反を、均一な状態で、それぞれ2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで、85℃の雰囲気下に通し加熱し、75℃の熱風雰囲気下の延伸ゾーンで、流れ方向出口部に設置してあるエア封入用ニップロールで内部に空気を圧入することにより、連続的に膨張バブルを形成させ、冷却ゾーンの延伸終了部で20℃の冷風を吹き付け、延伸を終了させ、次に出口部ニップロールを閉じ、ほぼ縦5倍、横4.5倍に同時2軸延伸し、次に、温度をそれぞれ最適に制御した3ゾーンを有するテンターフレーム方式のヒートセットゾーンに連続的に通し充分目的に合わせた処理した。次に巻き取り機で耳を切り取り、厚み約10μmの2枚のフィルムに巻き取った。実施例1、2のフィルムの延伸安定性は、比較例2の場合にバブルの揺れが多くて不安定であつたのに比し良かった。次に、これらのフィルムを30cm幅の紙管に約20m巻いた小巻ロールに仕上げ、市販の家庭用ラップ(旭化成工業株式会社の塩化ビニリデン系樹脂製)専用の箱に入れ、包装テストを実施した。

【0042】

【表1】

(表1)

	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2
樹脂(A)	(A-1)			D-1
液状添加剤(B)	(B-1/B-8)			
(B)添加量(重量部)	0.2	6.0	9.0	29
引張弾性率(kg/mm ²)	380	90	85	38
加熱収縮率(%)	0	0	1.5	48
加熱収縮応力(gと略す)	0	0	20	114
耐熱性(℃)	175	155	145	115
密着仕事量(gと略す)	0	19	18	8
フィルム結晶化度(%)	58	45	35	14

(単位の一部は略す)

【0043】包装テストは、市販の電子レンジ加熱用磁器(又は、耐熱プラスチック)製容器にライスを盛り上げ、その上にカレーを乗せ、電子レンジで加熱時間を種々変えて、サンプル繰返し数n=5で、実施した。最初に、上記フィルムを収納したそれぞれの箱でラッピ

ングした。その結果、箱からの引き出し性は、実施例1、2のフィルムでは上記市販の塩化ビニリデン系樹脂製(以後、市販PVDCと略する)の場合と同様に適度な抵抗で正確に所定量引き出せたが、比較例1(以後、比1と表す)のフィルムは、箱から出過ぎたり、静電気

が発生してあちこちにくっついたりして、好ましくなかった。比較例2（以後、比2と表す）のフィルムは、明らかにべとつき過ぎで箱の一部にくっついたり、手にまとわりついたり、不具合であった。

【0044】次に箱についている刃物でのカット性に関しては、実施例1、2のフィルムは市販PVC製と同様に心地よく切れ、刃切れ性が良かった。比1のフィルムは、フィルムの弾性率が高過ぎる為、又密着性があまりに低い為に、カット時に、フィルムが箱先の押さえの部分に固定出来なく、局部的にずれ出てきたりして、刃先に食い込み難く、切断面が刃先から外れ斜めに裂けたりし、著しくカット性が悪かった。又包装性が悪く（静電気でフィルム同士がステックしたり、どこか勝手な所にステックしたり、とは言っても肝心の容器、及びフィルム同士への密着性が全く無く、フィルムが広がってしまい包装を固定出来なく）使いものに成らなかった。比2のフィルムは、カット性は実施例に比し柔らか過ぎや物足りない感じは有ったが、他に遜色は無かったが、べとつき、カット直後の、フィルム展張保持性が悪く、オーバーラップ性がかえって悪かった。

【0045】次に、電子レンジでの加熱時では、比1はフィルムが上記の様に密着しないので、水蒸気が漏れやすく、局部加熱に成りやすく、内容物が外にこぼれ安く、食品の味もまずく成ってしまった。比2はフィルムの収縮性が高く、密着部がずれて、フィルムと容器が剥

(表 2)

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
樹脂 (A)	A-2	A-1/A-3	A-4	A-5
液状添加剤 (B) 0は混合比	B-1/B-3 (1/3)	B-2/B-5 (2/3)	B-3/B-7 (3/1)	B-4/B-5 (1/1)
(B) 添加量 (重量部)	7	8	8	9
引張弾性率	150	130	80	70
加熱収縮率	1	0	1	1
加熱収縮応力	0	0	0	15
耐熱性	165	215	165	150
密着仕事量	18	25	23	21
フィルムの結晶化度	50	52	50	40

(単位は略す)

これらのフィルムを、実施例1の場合と同様に包装テストを実施した、その結果引き出し性、カット性、展張性、オーバーラップ性、密着性、加熱性、その他を順次、テストしたが、特に大きな問題は見られ無く、実施例1、2の場合と同様に本発明の好ましい範囲内で有った。

【0048】

【実施例7、8及び比較例3、4】表(3)に記載のごとく、各種前述の脂肪族ポリエステル(A)及び液状添加剤(B)を選定し、但し、実施例7では、該添加剤(B)は、樹脂100重量部に対してB-4を4重量部に更にB-7を2重量部添加し使用し、実施例8では、

がれ易く、内容物(カレー)との接触部が、加熱時間がやや長い時は、破れる時が多かった。又プラスチック(P.P.;ポリプロピレン)製の容器の場合は、容器に部分的に溶着し、フィルムの剥離後に容器の汚染が見られた。実施例1、2のこれらの不良現象はいずれも全くなく、良好に包装及び加熱、又後で容易にフィルムを剥離除去出来、且つ調理品の味も良好であり本発明の好ましい特性の範囲内であることが判明した。

【0046】

【実施例3~6】表(2)に記載のごとく、各種前述の脂肪族ポリエステル樹脂(A)、特に実施例4では、A-1/A-3の混合比1/1を予め充分混合し共晶を生成せしめる様に混和したもの(A-9)を準備し、次に更にそれぞれの液状添加物(B)として実施例3、4、5、6それぞれ順に混合比で表すと、B-1/B-3の1/3、B-2/B-5の2/3、B-3/B-7の3/1、B-4/B-5の1/1を選定しこれの所定量(表(2)記載)を樹脂100重量部に対し添加し、これを実施例1と同様な方法で延伸温度、延伸倍率、をそれぞれ調整し、同様に処理加工し、下記特性の、平均厚み8μmの延伸フィルムを得た。但し、実施例4のフィルムの結晶化度は共晶成分主体のものである。延伸性はいずれも良く大きな問題はなかった。

【0047】

【表2】

同様にB-2を3重量部にB-5を1重量部添加使用した。又比較例3では、脂肪族ポリエステルとして、L-乳酸を83モル%、グリコール酸を17モル%共重合した、結晶融点115℃、結晶化度13%の樹脂(D-1)を選定し、次に、これを実施例3と同様な方法で延伸条件をそれぞれ選定し、同様に処理し、但し、比較例3の場合は延伸温度条件を低めにし、熱処理温度も低めに調整し実施した。又比較例4の場合は延伸倍率条件を高めにし、原反、フィルムで熱処理条件を制御し、それぞれ下記特性の、平均厚み約7.5μmのフィルムを得た。

【0049】

【表 3】

(表 3)

	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4
樹脂 (A)	A-6	A-7	D-1	A-2
液状添加剤 (B)	B-4/B-7	B-2/B-5	B-3	B-1
(B) 添加量 (重量部)	8	7	9	6
引張弾性率	90	75	14	230
加熱収縮率	0	1	47	30
加熱収縮応力	0	0	330	550
耐熱性	165	155	100	165
密着仕事量	18	15	9	15
フィルムの結晶化度	44	42	11	54

(単位は略す)

これらのフィルムを、実施例 1 と同様に評価した。その結果、実施例 7、8 は、何ら問題なく使用出来、いずれも本発明の好ましい範囲内であった。

【0050】比較例 3 のフィルムは、箱のロールからのフィルムの引き出し性が悪く、又柔軟すぎてつかみ難く、歯切れ性も軽快で無かった。同様な電子レンジでの加熱テストでは、初期の水蒸気発生段階でフィルムが異常に膨れた後、収縮し、密着部が外れ易かったり、パンクし易かった。又加熱の後期で、カレーの具との接触部が熔融し穴があく現象が見られた。又容器に部分的に溶けて融着し、容器を汚す傾向が有った。比較例 4 のフィルムは、フィルムの引張弾性率が高過ぎるためパリパリし過ぎ、カット時に刃先と別の方向に裂けやすく、且

つ、容器への密着時にフィルム重なり部が戻りゆるみ易かった。又加熱時もフィルムの収縮応力が高いためか、容器外壁部で局部的にゆるみ易かった。又ゆるまない時には、内容物との接触部から時々破れる場合が有った。又プラスチック (PP 製) 容器では、容器の変形が発生した。

【0051】

【実施例 9～12】前述、又は表 (4) に記載の如く、本発明の乳酸系脂肪族ポリエステル (A) に他の樹脂を所定量加え、さらに該添加剤 (B) を所定量混合した樹脂組成物 (C) を作成し、実施例 1 と同様に加工し、平均厚み約 8.5 μm のフィルムを得た。

【表 4】

(表 4)

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
樹脂組成物 (C)	C-1	C-2	C-3	C-4
引張弾性率	95	90	100	80
加熱収縮率	0	0	1	1
加熱収縮応力	0	0	0	120
耐熱性	170	145	155	200
密着仕事量	18	20	25	19
フィルムの結晶化度	45	31	35	45

(単位は略す)

これらのフィルムを実施例 1 と同様に評価した。いずれも同様に大きな問題は無く良好に包装及び加熱処理が出来、本発明の範囲内の性能であった。

【0052】

【実施例 13】表層の脂肪族ポリエステル (A) として前述の A-5、中間層にその他の樹脂として前述 PEST-1、添加剤 (B) として、B-6/B-1 の混合比 5/2 のものを両樹脂それぞれに別に表層樹脂に 7 重量部、中間層の樹脂に 3 重量部、それぞれ 2 台の押出機を用いて前述同様に混合し、多層環状ダイより 2 種 3 層状 (A-5/PEST-1/A-5 : 層構成比は 30/40/30 各%) に押し出し、実施例 1 と同様にして約 7

μm の延伸フィルムに加工した。その特性は「引張弾性率/加熱収縮率/同応力/耐熱性/密着仕事量/フィルム結晶化度」の順に表して、「90/1.5/4/210/18/44 (それぞれ前述の単位は略す)」であった。各包装テストも大きな問題は無く、本発明の好ましい範囲内の特性であった。

【0053】

【実施例 14】次に中間層に前述の A-8 を用い同添加剤を (B) を 2.5 重量部使用し、実施例 (13) と同じくして、層構成 : A-5/A-8/A-5 とし、上記と同様に加工して、約 8 μm の延伸フィルムとした。その特性は、上記実施例 13 と同様の順に「55/1/3

／170／20／50（それぞれ前述の単位は略す）」であつた。各包装テストも、競合品の前述高圧法LDPE製のラップがハンドリング性（ロール引き出し性、カット性、密着性等）に何れも劣り、且つ、耐熱性（105℃）も不足し、電子レンジでの加熱テストでも簡単にメルトして大きな孔が開くなどの色々問題を有していたのに比し、本発明のサンプルは大きな問題が見られ無く、本発明の好ましい範囲内の特性のものであつた。

【0054】

【実施例15】次に、実施例14の中間層に液状添加剤B-1／B-8の混合比1／3のものを3重量部添加し、更に該表層と中間層の間に、新たに回収（R）層（実施例14のフィルムの回収品）を設け、層構成：A-5／R／A-8／R／A-5とし、各層比率を順に表

示すると「20／15／30／15／20（各%）」として、上記と同様に加工して、8.5μmの延伸フィルムとした。その特性は、前述の実施例13と同様の順に「60／0／0／165／25／45（それぞれ前述の単位は略す）」であつた。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、包装時の種々の要求特性（フィルム引き出し性、カット性、展張ハンドリング性、密着セツト性、耐熱性、等）、ロール保存安定性など等を叶え、使い勝手の良く、且つ使用時の安全性及び廃棄処理もより環境安全上に都合の良い、より省資源型の薄肉製品が可能なハウスホールドラップ用フィルムを提供することが出来た。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

B29L 9:00

識別記号

F I

B29L 9:00

テーマコード* (参考)

Fターム(参考) 4F071 AA44 AA51 AA71 AC10 AE04
AF15Y AF61Y AH04 BB06
BB09 BC01
4F210 AA24C AB19 AE01 AG01
AG03 QA05 QC07 QG02 QG18
4J002 AC082 AE053 BB002 BB222
CD163 CF002 CF032 CF181
CF182 CF192 CH023 CJ002
CL002 EH026 FD023 FD026
GG02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106806

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 55/26
C08L 67/04
// B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 9:00

(21)Application number : 11-282781

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : YOSHIMURA ISAO

(54) ADHESIVE HEAT RESISTANT WRAP FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a household wrap film that is convenient in using meeting various required characteristics upon wrapping such as drawability, cutting property, extending handleability, adhesion fixing set property, heat resistance and safety at use thereof and waste disposal treatment thereof being more convenient for environmental safety.

SOLUTION: This adhesive heat resistant wrap film is produced by adding a specified lactic acid based aliphatic polyester having a crystalline melting point of 120° C-250° C with a specified liquid additive to obtain a film having characteristics of a tensile modulus of 15-180 g/mm², the relationship between heat shrinkage (X%) and heat shrinkage stress (Y g/mm²) at 100° C being within one of the ranges represented by formulae 1, 2 and 3, heat resistance of at least 120° C and adhesion work amount of 5-50 g.cm/25 cm². formula 1: $0 \leq X < 45$, $0 \leq Y < 5$. formula 2: $0 \leq X < 2$, $5 \leq Y < 500$, $Y \leq (1500 - 20X)/3$. formula 3: $2 \leq X \leq 22.5$, $350 < Y \leq 500$, $Y \leq (1500 - 20X)/3$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office